



PCT/EP 03/09420

REC'D 31 MAR 2003
WIPO
PCT

SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

Rec'd PCT/PTO 07 MAR 2005

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

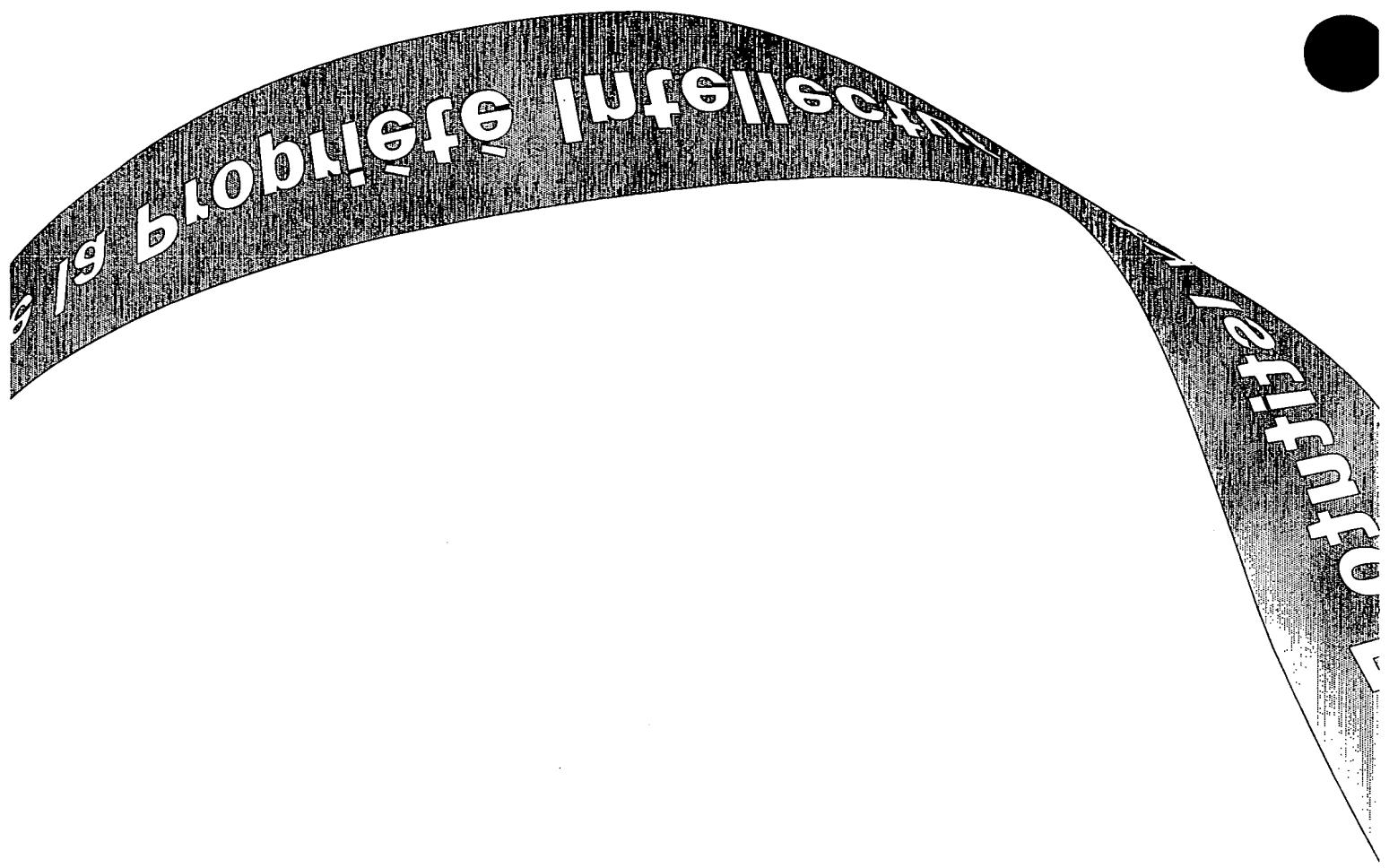
Bern, 15. JULI 2003

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Heinz Jenni

BEST AVAILABLE COPY



Patentgesuch Nr. 2002 1520/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Polyamid-Formmassen mit ultrafeinen Füllstoffen und daraus herstellbare
Lichtreflektier-Bauteile.

Patentbewerber:

EMS-Chemie AG
Reichenauerstrasse
7013 Domat/Ems

Vertreter:

OK pat AG Patente Marken Lizenzen
Chamerstrasse 50
6300 Zug

Anmeldedatum: 06.09.2002

Voraussichtliche Klassen: C08L, G02B

5

EMS-CHEMIE AG, Reichenauerstrasse, CH-7013 Domat/Ems

10

EC008-CH

Schweiz

15

20 **Polyamid-Formmassen mit ultrafeinen Füllstoffen
und daraus herstellbare Lichtreflektier-Bauteile**

25 Die Erfindung betrifft Polyamid-Formmassen entsprechend dem unabhängigen Anspruch 1 und daraus herstellbare Rohlinge und Lichtreflektier-Bauteile.

30 Thermoplastische Kunststoffe, aus denen durch Spritzgiessen und anschliessende Metallisierung (Vakumbeschichtung, zumeist mit Aluminium) lichtreflektierende Bauteile hergestellt werden, sind bekannt. Solche Bauteile sind z.B. Scheinwerferreflektoren für Automobile. Neben den früher ausnahmslos verwendeten Paraboloid-Scheinwerfern wurden zwei hinsichtlich Lichtausnutzung und Platzbedarf optimierte Grundtypen entwickelt, die Projektions- (Ellipsoid, Polyellipsoid) und die Freiflächen-Scheinwerfer. Da die Abdeckscheiben insbesondere von Freiflächen-Scheinwerfern in Folge der optimierten Lichtausnutzung und -verteilung

dieses Reflektortyps meist ohne Profilierung gestaltet werden können, sind heute Klarsichtscheiben aus Polycarbonat oder Glas im Einsatz. Dies erhöht die Anforderungen an die Oberflächengüte der von aussen gut sichtbaren Elemente (z.B. Reflektor, Subreflektor, Blendrahmen), wobei die Dimensionsbeständigkeit in der

5 Wärme, die mechanische Festigkeit, eine einfache Verarbeitung und geringe Fertigungstoleranzen weiterhin wichtig sind.

Solche Scheinwerferreflektoren können auch in den eigentlichen, im Wesentlichen eine Paraboloidform aufweisenden Reflektor und einen mehr oder weniger

10 von der Paraboloidform abweichenden Subreflektor unterteilt werden. Der Reflektor ist das eigentliche, das Licht zur gewünschten Beleuchtung gezielt reflektierende Bauteil, das normalerweise in unmittelbarer Umgebung der das Licht erzeugenden Glühlampe angeordnet ist. Die Lampe erzeugt neben dem Licht auch Wärme, so dass der Reflektor je nach Konstruktion einer Betriebstemperatur von etwa 180-210 °C ausgesetzt ist. Für Spitzentemperaturen von über 220 °C oder wenn die optischen Anforderungen nicht so gross sind, kommt erfahrungsgemäss nur Blech als Reflektormaterial zum Einsatz.

Subreflektor wird der weiter von der Lichtquelle entfernte Teil der lichtreflektierenden Bauteile genannt. Subreflektoren decken oft den Bereich zwischen dem Reflektor und dem Lampengehäuse bzw. der übrigen Karosserie oder auch der durchsichtigen Lampenabdeckung ab. Subreflektoren müssen deshalb keine Paraboloid-Fortsetzung sein welche der Erhöhung der Lichtausbeute dienen, sie können viel mehr eine ästhetische Aufgabe erfüllen, indem sie eine reflektierende 25 Oberfläche darstellen, die den Reflektor gestalterisch vergrössert. Durch den grösseren Abstand von der Lichtquelle ist für Subreflektoren mit einer Betriebstemperatur von maximal etwa 150 °C zu rechnen.

Metallschichten, die zur Verbesserung der Reflexion auf die Oberflächen der Reflektoren und zum Erzeugen eines gestalterischen Eindrucks auf die Subreflektoren aufgebracht werden, sind keiner direkten mechanischen Beanspruchung, wie z.B. Abrasion ausgesetzt. Trotzdem ist eine gute Haftfähigkeit der Metallschicht auf den Reflektor- und Subreflektorflächen wichtig, da Blasenbildung oder gar

Abblättern die Lichtausbeute beeinträchtigen und den gestalterischen Eindruck verschlechtern würden. Im Folgenden sind mit dem Ausdruck "Reflektor" immer auch Subreflektoren gemeint, wenn nicht ausdrücklich zwischen den Reflektoren und Subreflektoren unterschieden wird. Die Metallisierung der Reflektoren wird

- 5 üblicherweise im Vakuum mittels Bedampfen mit PVD-Methoden (PVD = physical vapour deposition, z.B. Aufdampfen oder Sputtern von z.B. Aluminium) und/oder CVD-Methoden (CVD = chemical vapour deposition, wie z.B. plasma-unterstützte CVD) ausgeführt. Ein wichtige Anforderung an den Kunststoff ist deshalb eine geringe Ausgasrate unter den entsprechenden Vakuum- und Temperaturbedingungen. Damit die Metallschichten der Reflektoren im Betrieb nicht beschädigt werden, darf auch bei den genannten, hohen Betriebstemperaturen kein erhöhtes Ausgasen stattfinden. Zudem sollten die Reflektoren in einem Temperaturbereich von -50 °C bis 220 °C formstabil sein, d.h. das Ausdehnungs- und Schwindungsverhalten muss möglichst isotrop sein, damit - zumindest bei den
- 10 Reflektoren - die Lichtausbeute bzw. Lichtbündelung nicht beeinträchtigt wird. Bevorzugt weisen die Metallschichten ein im Wesentlichen gleiches Ausdehnungs- und Schwindungsverhalten wie die Reflektoren auf, so dass die Zug- bzw. Schubbeanspruchung der Reflexionsschichten möglichst klein ist. Dadurch wird zusätzlich die Gefahr einer Rissbildung oder Stauchung in den Reflexionsschichten 15 reduziert.
- 20

Eine weiter Anforderung betrifft die Oberflächengüte der zu beschichtenden (meist gekrümmten) Kunststoffoberfläche. Speziell bei Reflektoren, bei welchen die Lichtausbeute essentiell ist, muss eine möglichst homogene, glatte, hochglänzende Oberfläche für die Beschichtung bereitgestellt werden. Schlecht fließende oder zu früh erstarrende Kunststoffe bzw. eine Zugabe von Füllstoffen führen in der Spritzgussform oft zu einem rauen, matten oder unregelmässigen Abdruck, gemessen an den extrem hohen Anforderungen einer spiegelglatten Oberfläche, selbst wenn die entsprechende Oberfläche des formgebenden Werkzeugs hochglanzpoliert ist.

Bisher wurden zum Herstellen von Reflektoren zumeist Duroplaste, seltener auch Thermoplaste eingesetzt. Von den letzteren weisen die hauptsächlich verwende-

ten, amorphen Thermoplaste, z.B. Polyetherimid (PEI) oder Polyethersulfone (PES bzw. PSU oder PPSU), eine hohe Glasübergangstemperatur (Tg) auf. Diese amorphen Hoch-Tg-Thermoplaste (HT-Thermoplaste) können ohne Füllstoffe zum Erzeugen von Reflektor-Rohlingen mit einer hervorragenden Oberflächenglättung

5 verwendet werden. Die Reflektor-Rohlinge können direkt metallisiert werden. Nachteilig für eine Massenproduktion ist allerdings der hohe Preis dieser amorphen HT-Thermoplaste. In der Beleuchtungseinheit treten naturgemäß die höchsten Temperaturen auf. Daher wurden bisher die Reflektoren entweder aus Blech oder metallisierten Spritzgussteilen aus Duroplast (BMC) oder amorphen HT-
10 Thermoplasten (PC-HT, PEI, PSU, PES) hergestellt. Die hohen Toleranzanforderungen, gekoppelt mit der für die Metallisierung erforderlichen Oberflächengüte der Spritzgussteile wurden bisher nur von ungefüllten amorphen HT-Thermoplasten oder lackierten Duroplasten erfüllt, so dass der Einsatz von teilkristallinen Werkstoffen allgemein ausgeschlossen wird.

15 Durch die Einführung der Klarglaslinsen, die auf dem europäischen Markt in dem überwiegenden Teil neuer Kraftfahrzeugmodelle eingesetzt werden, haben die Blendrahmen oder Subreflektoren eine grosse Bedeutung erlangt, diese werden zumeist vollständig metallisiert. Neben der Basisfunktion der Blendrahmen als
20 Bestandteil des Hauptscheinwerfers zur Anpassung an Kotflügel- bzw. Motorhauben-Geometrien und beleuchtungstechnischer Funktionen, treten vor allem stilistische Merkmale zunehmend in den Vordergrund. Wesentliche Anforderungen an den Blendrahmen sind (ähnlich wie bei den Reflektoren) die leichte Verarbeitbarkeit, hervorragende Oberflächengüte, leichte Metallisierbarkeit, Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen und Feuchtigkeit, Temperaturbeständigkeit und Dimensionsstabilität. Über diese traditionellen Funktionen hinaus werden zunehmend weitere Funktionseinheiten, beispielsweise Reflektoren für Seitenblinker, in den Blendrahmen bzw. den Subreflektor integriert. Um diesem Anforderungsprofil gerecht zu werden, wurde bisher eine breite Palette ausgehend von technischen
25 Kunststoffen über Polymerblends bis zu HT-Thermoplasten eingesetzt. Beispiele sind Polyamid, Polycarbonat, Polysulfon (nicht aber Polyolefine) sowie Blends auf der Basis von und PC, insbesondere aber von PBT. Zur Lösung spezieller thermischer Anforderungen kommen HT-Thermoplaste (Irisiertemperatur bis 212 °C für

Ultrason E von BASF Ludwigshafen, Deutschland), deren Verwendung ist aber aus ökonomischen Gründen limitiert. Im Zuge der fortschreitenden Komplexizitätsreduzierung findet zur Zeit eine zunehmende Integration von Scheinwerferkomponenten zu hoch entwickelten Beleuchtungssystemen statt, die höhere Materialanforderungen erwarten lassen [J. Queisser, M. Geprägs, R. Blum und G. Ickes, Trends bei Automobilscheinwerfern, *Kunststoffe* 3/2002, Hanser Verlag, München].

Sehr hohe Wärmeformbeständigkeit weist auch das teilkristalline Polyphenylensulfid (PPS) auf, das z.B. in EP 0 332 122 zur Herstellung von Scheinwerferreflektoren erwähnt ist. Dort ist ein Herstellungsverfahren offenbart, bei welchem in einem ersten Arbeitsschritt ein Reflektor-Rohling (unter Zusatz von maximal 25 % Russ zum Erzielen einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit) spritzgegossen wird. In einem zweiten Arbeitsschritt wird der Reflektor-Rohling, zum Ausgleichen von Unebenheiten und zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche, elektrostatisch lackiert und in einem dritten Arbeitsschritt im Vakuum aluminisiert. Dieses Verfahren wird, wegen des zusätzlichen Lackierschrittes, allgemein als zu kompliziert und zu kostenintensiv für die Massenproduktion von Reflektoren betrachtet. Zudem ist als nachteilig bekannt, dass die Zugabe von Füllstoffen die Fliessfähigkeit einer Spritzgussmasse erniedrigt und die Oberflächen der so produzierten Rohlinge aufrauht.

Aus EP 0 696 304 sind Zusammensetzungen bekannt, welche (a) ein erstes Polyamid, hergestellt aus einer aromatischen Carbonsäurekomponente (Isophthalsäure bzw. Terephthalsäure) einer aliphatischen Diaminkomponente (Hexamethylendiamin und 2-Methyl-1,5-pentamethylendiamin); (b) ein sich vom ersten Polyamid unterscheidendes, zweites, aliphatisches (Polyamid 66, Polyamid 6 oder Polyamid 46) oder teilaromatisches Polyamid; und (c) einen mineralischen Füllstoff (Kaolin, Talk, Glimmer oder Wollastonit) umfassen. Aus EP 0 696 304 geht hervor, dass entsprechende Zusammensetzungen mit einem hohen Füllanteil an Kaolin oder Glimmer (mindestens 40 %) einen HDT/A-Wert von über 200 °C erreichen können, dass aber nur in den Fällen eine glänzende Oberfläche beobachtet wird, in denen die Zusammensetzung ausserdem noch 10 % Glasfasern

umfasst. Die Beigabe solcher Glasfasern beeinträchtigt aber ebenfalls die Fliessfähigkeit der Zusammensetzung beim Spritzgiessen von Formteilen und führt zu einer unebenen Oberfläche sowie zu einem weniger isotropen bzw. stärker anisotropen Schwindungsverhalten.

5

Aus JP 11 279 289 und JP 11 303 678 sind Zusammensetzungen bekannt, welche

granuläre metallische Füllstoffe, die Al, Ni, Sn, Cu, Fe, Au, Ag, Pt, oder Legierungen wie z.B. Messing oder rostfreien Stahl (besonders bevorzugt aber Al) umfassen und aus denen sich Formteile mit einer metallfarbigen Oberfläche herstellen

10 lassen. Der metallische Eindruck der Oberfläche eines entsprechenden Formteils wird entscheidend durch die Korngrösse der Metallpartikel bestimmt, deren nützlicher mittlerer Durchmesser zwischen 10 µm und 200 µm liegen soll. Wenn möglich sollte aber aus Gründen der einfacheren Wiedergewinnung bzw. Rückführung des Materials in die Herstellung von neuen Bauteilen auf die Verwendung von
15 solchen partikulären Metallzugaben verzichtet werden.

Unter dem Namen Minlon® (E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, USA) ist ein Material zur Herstellung von Strassenbeleuchtungsreflektoren bekannt. Bei dem genannten Produkt handelt es sich um Nylon 66 (PA 66), welches neben

20 einem Hitzestabilisator auch 36-40 % klassische Mineralstoffe umfasst. Allerdings erscheint dieses Material von der Oberflächengüte her für Fahrzeugfahrbeleuchtungen nicht geeignet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein alternatives Material
25 vorzuschlagen, mit welchem spritzgegossene Reflektoren mit zumindest annähernd gleich guter Oberfläche (die für die direkte Beschichtung mit einer Metallschicht geeignet ist) und zumindest annähernd gleich guter Wärmeformbeständigkeit hergestellt werden können, wie mit aus dem Stand der Technik bekannten Materialien.

30

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen und weitere Merkmale ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Das erfindungsgemäße Material ist eine Polyamid-Formmasse mit einem teilkristallinen Polyamid und einem mineralischen Füllstoff, wobei der mineralische Füllstoff eine ultrafeine Körnung mit einer mittleren Partikelgrösse von maximal 100 nm aufweist. Unter dem Begriff Polyamid werden Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen aus Homopolyamiden und/oder Copolyamiden verstanden.

Unter Massgabe des ultrafeinen mineralischen Füllstoffs in einem teilkristallinen Polyamid gibt es die bevorzugten Kombinationen von teilaromatischen Copolyamiden mit klassischen mineralischen Füllstoffen einerseits sowie von aliphatischen Polyamiden und Phyllosilikaten anderseits (Anspruch 2 bzw. 7).

Bei der Variante mit teilaromatischen Copolyamiden basieren diese bevorzugt auf den Monomeren Hexamethylendiamin und aromatischen Dicarbonsäuren. Besonders bevorzugt ist ein teilaromatisches Copolyamid auf der Basis von Hexamethylendiamin sowie Terephthalsäure und Isophthalsäure im Verhältnis 70/30 (d.h. ein entsprechendes PA 6T/6I). Der bevorzugte mineralische Füllstoff für die teilaromatischen Copolyamide ist ultrafeine Kreide (CaCO_3), wobei die Polyamid-Formmasse bevorzugt maximal 40 Gew.% davon umfasst.

Bei der Variante mit aliphatischen Polyamiden sind die Homopolyamide PA 6, PA 66, PA 46 sowie PA 12 bevorzugt. Vorzugsweise kommen dabei organisch modifizierte Phyllosilikate zum Einsatz, besonders bevorzugt solche des Dreischichttyps (2:1), von denen die Polyamid-Formmasse bevorzugt maximal 10 Gew.% umfasst.

Zu den Phyllosilikaten (Schichtsilikaten) des Dreischichttyps (2:1) zählen Glimmer (z.B. Muskovit, Paragonit, Phlogopit, Biotit, Lepidolith, Margarit), Smektit (Montmorillonit, Hectorit) und Vermiculit. Diese werden bevorzugt in organisch modifizierter Form eingesetzt, damit sie sich in exfolierter Form in der Polyamidmatrix dispergieren lassen und als Nanocomposites ihre maximale Wirkung entfalten.

Aus EP 0 940 430 sind zwar Polyamid-Nanocomposites mit guter Wärmeformbeständigkeit bekannt. Die Verwendung dieser Polyamidzusammensetzung für Gehäuse oder mechanische Teile in der Elektrik oder Elektronik (z.B. Schalter oder Stecker), Aussen- oder Innenteile an Automobilen sowie Getriebe- oder Lagergehäuse im Maschinenbau ist offenbart. Aus diesem Dokument geht keine spezifische Verwendung für direkt beschichtete Reflektoren in Automobilen hervor. Zudem gibt EP 0 940 430 keine Hinweise auf so wesentliche Parameter wie Glanz oder Irisiertemperatur.

5

10 Aus den Polyamid-Formmassen der vorliegenden Erfindung lassen sich jedoch trotz des Füllstoffanteils Rohlinge spritzgiessen, die in dem Bereich, wo die Werkzeugform hochglanzpoliert war, sich durch eine glatte Oberfläche mit hohem Glanz auszeichnen. Dies ist umso erstaunlicher, weil im Vergleich zu den amorphen, ungefüllten Hoch-Tg-Thermoplasten sowohl die Kristallisation bei der Er-

15 starrung der Formmasse als auch der Füllstoff die Fliessfähigkeit und Abdruckgenauigkeit der Formmasse reduzieren. Besonders geeignet sind solche Rohlinge für die direkte Metallisierung (z.B. mittels PVD-Methoden) und Verwendung als Reflektoren.

20 Es soll noch angemerkt werden, dass die Polyamid-Formmassen über den erfindungsgemässen Füllstoff hinaus auch noch übliche Additive, wie z.B. Stabilisatoren (unterschiedlicher Art), Flamschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Antistatikmittel und weitere Zusatzstoffe enthalten können. So enthielten die Polyamid-Formmassen der nachfolgenden Beispiele jeweils einen Hitzestabilisator.

25

An Hand der Abbildungen (Fig. 1 bis 4; der weisse Balken stellt jeweils eine Strecke von 50 µm dar), welche lediglich ausgewählte Beispiele repräsentieren und den Umfang der vorliegenden Erfindung in keiner Weise beschränken, wird die Erfindung näher erläutert. Dabei zeigt:

30

Fig. 1 einen Rohling aus einer erfindungsgemässen, spritzgegossenen Polyamid-Formmasse mit 6 % Silikat 1, gemäss Beispiel 1;

Fig. 2 einen Rohling aus einer erfindungsgemässen, spritzgegossenen Polyamid-Formmasse mit 6 % Silikat 2, gemäss Beispiel 2;

5 Fig. 3 einen Rohling aus einer herkömmlichen, spritzgegossenen Polyamid-Formmasse mit 30 % normalem CaCO_3 zum Vergleich;

10 Fig. 4 einen Rohling aus einer herkömmlichen, spritzgegossenen Polyamid-Formmasse mit 40 % Kaolin zum Vergleich.

In den unten stehenden Beispielen 1 und 2 bzw. im Vergleichsbeispiel 1 wurde jeweils Polyamid 6 eingesetzt, bei welchem die folgenden Eigenschaften gemessen wurden:

- die relative Viskosität 1%-ig in Schwefelsäure bei 25 °C beträgt 2.85;
- der Schmelz-Volumen-Index (MVI) bei 275 °C/5 kg beträgt 90 $\text{cm}^3/10 \text{ min.}$

Die erfindungsgemässen Nanocomposite-Formmassen wurden auf einem 30 mm-Doppelschneckenextruder ZSK 25 der Firma Werner&Pfleiderer bei Temperaturen zwischen 240 °C und 300 °C hergestellt. Dabei wurde das Polyamid in den Einzug und die Mineralien in die Schmelze dosiert.

Beispiel 1

25 Als Schichtsilikat wurde Na-Montmorillonit mit einer Kationenaustausch-Kapazität (CEC) von 140 mÄq/g Mineral eingesetzt. Die organische Modifizierung erfolgte mit 25 Gew.% Methyl-, bis-2-hydroxyethyl-stearyl Ammoniumchlorid und ergab einen Schichtabstand des behandelten Na-Montmorillonits von d_L : 1.85 nm. Eine Zugabe von 6 % dieses Silikats zu PA 6 ergab einen Rohling aus einer spritzgegossenen Polyamid-Formmasse, der eine durch eine hochglanzpolierte Werkzeugform erzeugte glatte Oberfläche mit hohem Glanz umfasst (vgl. Fig. 1).

Beispiel 2

Als Schichtsilikat wurde Na-Montmorillonit mit Kationenaustausch-Kapazität (CEC) von 100 mÄq/g Mineral eingesetzt. Die organische Modifizierung erfolgte mit 30 Gew.% Methyl-, bis-2-hydroxyethyl-Fettsäure Ammoniumchlorid und er-
5 gab einen Schichtabstand des behandelten Na-Montmorillonits von d_L : 1.80 nm. Eine Zugabe von 6 % dieses Silikats zu PA 6 ergab einen Rohling aus einer spritzgegossenen Polyamid-Formmasse, der eine durch eine hochglanzpolierte Werkzeugform erzeugte glatte Oberfläche mit hohem Glanz umfasst (vgl. Fig. 2).

10

Vergleichsbeispiel 1

Nicht erfindungsgemäße Rohlinge wurden zu Vergleichszwecken mit einer Zuga-
be von 30 % natürlich gemahlenem CaCO_3 mit einem mittleren Teilchendurch-
15 messer von 3 μm , einer Dichte von 2.7 g/cm^3 , einem pH-Wert von 9 und einem Weissgrad nach DIN 53163 von 90 % zu PA 6 (vgl. Fig. 3) bzw. 40 % kalzinier-
tem, mit Aminosilan behandeltem Kaolin mit einem mittleren Teilchendurchmes-
ser von 1.3 μm , einer Dichte von 2.6 g/cm^3 und einem pH-Wert von 9 zu einer
Mischung von PA 66 + PA 6I/6T (vgl. Fig. 4) hergestellt und ergaben - verglichen
20 mit den erfindungsgemäßen Rohlingen von Figur 1 und 2 - wesentlich rauhere
Oberflächen.

Die Prüfung der erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Formmassen (vgl. Tabelle 1) wurden gemäss folgenden Vorschriften durchgeführt:

- 25 • Schmelz-Volumen-Index (MVI) bei 275 °C/5 kg nach ISO 1133
(an Stelle der Abkürzung MVI ist auch die Abkürzung MVR gebräuchlich)
- Schlag- und Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eU
- Bruch- und Streckspannung, Bruchdehnung und Zug-E-Modul gemäss ISO 527
- 30 • HDT A und B nach ISO 75.

Zur Beurteilung der Oberflächengüte der erfindungsgemässen Formmassen wurden Platten in hochglanzpolierten Spritzgussformen hergestellt und anschliessend mit Palladium bedampft. Die gezeigten Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen bei 200-facher Vergrösserung (vgl. Fig. 1 bis 4) zeigen nur bei den erfindungsgemässen Formmassen einwandfreie und gleichmässige Oberflächen.

5

Tabelle 1

			Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1
PA 6		Gew.%	94	94	70
Silikat 1		Gew.%	6	-	-
Silikat 2		Gew.%	-	6	-
CaCO ₃		Gew.%	-	-	30
Dichte	ISO-Stab	g/cm ³	1.14	1.15	1.39
Asche	Granulat/550 °C	%	4	4	31
MVI	275 °C/5 kg	cm ³ /10 min	30	25	40
Zug-E-Modul	trocken	MPa	4400	4550	4750
Bruchspannung	trocken	MPa	100	100	95
Bruchdehnung	trocken	%	4	3	4
Schlag Charpy Neu	23 °C	kJ/m ²	80	80	75
Schlag Charpy Neu	-30 °C	kJ/m ²	70	90	55
Kerbschlag Charpy Neu	23 °C	kJ/m ²	4	4	4
Kerbschlag Charpy Neu	-30 °C	kJ/m ²	3	3	4
HDT A	1.8 MPa	°C	100	100	100
HDT B	0.45 MPa	°C	180	185	195
Zug-E-Modul	150 °C	MPa	560	580	600

10 Beispiele 3 und 4

Eingesetzt wurde Polyamid 6T/6I (70/30 %) mit einer relativen Viskosität (0.5 %-ig in m-Kresol, 20°C) von 1.60. Dabei handelt es sich um ein teilkristallines, teilaromatisches Copolyamid mit einer Schmelztemperatur von 320 °C. Die-
15 sem Material, das unter dem Handelsnamen Grivory® HT XE 3733 NK des Her-
stellers EMS-GRIVORY (CH) bekannt ist, wurde CaCO₃ vom Typ 1 zugemischt. Es

ist dies ein ultrafeines, gefälltes CaCO_3 , mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 80 nm und einer spezifischen Oberfläche von $20 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Dichte D von 2.7 g/cm^3 sowie einem pH Wert 10.

5

Vergleichsbeispiele 2 bis 5

Eingesetzt wurden die folgenden, nicht erfindungsgemäßen Mineralien:

CaCO_3 Typ 2: Natürliches, gemahlenes CaCO_3 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 3 μm , einer Dichte von 2.7 g/cm^3 sowie einem pH-Wert 9 und einem Weissgrad nach DIN 53163 von 90 %.

CaCO_3 Typ 3: Gefälltes CaCO_3 , fein mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0.2 μm , einer spezifischen Oberfläche von $11 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Dichte von 2.9 g/cm^3 und einem pH Wert 10.

15 Kaolin: Kalziniertes, mit Aminosilan behandeltes Kaolin mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1.3 μm , einer Dichte von 2.6 g/cm^3 und einem pH-Wert 9.

20 Die erfindungsgemäßen Polyamid-Formmassen wurden auf einem 30 mm-Doppelschneckenextruder ZSK 25 der Firma Werner&Pfleiderer bei Temperaturen zwischen 320 °C und 340 °C hergestellt. Dabei wurden das Polyamid in den Einzug und die Mineralien separat in den Einzug dosiert.

25 Die Prüfung der erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Formmassen (vgl. Tabelle 2) wurden gemäss folgenden Vorschriften durchgeführt:

- Dichte nach ISO 1183
- Zug-E-Modul nach ISO 527
- HDT A, B und C nach ISO 75

30 Zur Beurteilung der Oberflächengüte der erfindungsgemäßen Formmassen wurden Platten in hochglanzpolierten Spritzgussformen bei einer Massetemperatur von 340 °C, Werkzeugtemperatur 140 °C und Einspritzgeschwindigkeit 30 mm/s hergestellt und diese anschliessend visuell beurteilt.

Tabelle 2

			Beispiel 3	Beispiel 4	Ver-gleichs-beispiel 2	Ver-gleichs-beispiel 3	Ver-gleichs-beispiel 4	Ver-gleichs-beispiel 5
PA 6T/6I (70/30 %)		Gew.%	70	30	100	80	80	60
CaCO ₃ Typ 1 (ultrafeine Kreide)	Teil-chengröße 80 nm	Gew.%	30	40				
CaCO ₃ Typ 2		Gew.%				20		
CaCO ₃ Typ 3		Gew.%					20	
Kaolin		Gew.%						40
Dichte	trocken	g/cm ³	1.44	1.53	1.21			1.55
Zug-E-Modul, 23 °C	trocken	MPa	5500	6500	4050			7500
Zug-E-Modul, 150 °C	trocken	MPa	1250		600			
HDT A (1.8 MPa)	trocken	°C	140	140	130			145
HDT B (0.45 MPa)	trocken	°C	240					255
HDT C (8 MPa)	trocken	°C	120	120	115			115
Oberflächengüte		-	sehr gut	sehr gut	gut	schlecht	gut	schlecht

Erfindungsgemäße Rohlinge auf der Basis von teilkristallinen, teilaromatischen

5 Copolyamiden sind auf Grund ihrer hohen Wärmeformbeständigkeit (hoher HDT/A-Wert und hohe Schmelztemperatur) geeignet für den Einsatz als echte Reflektoren im heissen Bereich von Fahrzeugfahrbeleuchtungen, d.h. z.B. als Reflektoren in Automobil-Scheinwerfern oder in Scheinwerfern anderer Fahrzeuge. Auch für die Produktion von Reflektoren für andere (z.B. stationäre) Lichtanlagen

10 kommen solche Rohlinge in Betracht. Diese erstaunliche Eignung (in Anbetracht des bisherigen Standes der Technik) drückt sich am besten aus durch eine Irisiertemperatur, die vorzugsweise bei über 220 °C liegt. Gemäss der eingangs zitierten Zeitschrift *Kunststoffe* beträgt die höchste Irisiertemperatur, über die bisher berichtet wurde, 212 °C. Die Irisiertemperatur charakterisiert bekanntlich

15 bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur denjenigen Wert, bei dem die Reflektorschicht zu schillern beginnt, was durch einen mechanischen Verzug zwi-

schen dem Polymeruntergrund und der Metallbeschichtung infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnung dieser Werkstoffe hervorgerufen wird. An einem erfindungsgemäss hergestellten Reflektor auf der Basis eines PA 6T/6I (70/30) wurde eine Irisiertemperatur von ca. 240 °C gemessen. Die Polyamid-Formmasse

5 enthielt dabei 30 Gew.% ultrafeine Kreide mit einer mittleren Partikelgrösse von 80 nm.

Erfindungsgemässen Rohlinge auf der Basis von aliphatischen Polyamiden sind zur Produktion von Reflektoren für etwas weniger heisse Einsatzorte geeignet, z.B.

10 als Reflektoren für Signal- oder Strassenleuchten bzw. als Subreflektoren für Fahrzeugfahrbeleuchtungen. Die entsprechenden Formmassen enthalten typischerweise ca. 6 bis 8 Gew.% Phyllosilikat, was ihnen (ähnlich wie die ultrafeine Kreide bei der anderen Variante) höhere Steifigkeit (Zug-Modul), Festigkeit und HDT/A verleiht. Glasübergangstemperatur und Schmelzpunkt sind allerdings auf

15 einem etwas weniger hohen Niveau. Für beide Reflektor-Temperaturbereiche können mit den erfindungsgemässen Polyamid-Formmassen wirtschaftliche Lösungen als Ersatz für teurere Werkstoffe zur Verfügung gestellt werden.

Als Verfahren zum Herstellen der Polyamid-Formmassen ist die Zumischung des mineralischen Füllstoffs zum Polyamid in einem Doppelschneckenextruder bevorzugt (Compoundierung). Alternativ könnten die Phyllosilikate auch dem Reaktionsansatz der Monomeren des aliphatischen Polyamids zugemischt werden.

An Stelle eines einzigen Polyamidtyps ist auch der Einsatz eines Polyamid-Blends möglich.

Die erfindungsgemässen Polyamid-Formmassen werden bevorzugt zum Spritzgiessen von Reflektoren (bzw. Subreflektoren) verwendet. Zum Erhalt von besonders präzisen Reflektoroberflächen kann beim Spritzgiessen in einer Spezialversion die Gasinnendrucktechnik (siehe z.B. in *PLASTVERARBEITER*, 5/2002, erschienen im Hüthig Verlag, D-69121 Heidelberg) eingesetzt werden.

Patentansprüche

5 1. Polyamid-Formmasse mit einem teilkristallinen Polyamid und einem mineralischen Füllstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mineralische Füllstoff eine ultrafeine Körnung mit einer mittleren Partikelgrösse von maximal 100 nm aufweist.

10 2. Polyamid-Formmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie teilaromatische Copolyamide und klassische mineralische Füllstoffe umfasst.

15 3. Polyamid-Formmasse nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die teilaromatischen Copolyamide auf den Monomeren Hexamethylendiamin und aromatischen Dicarbonsäuren basieren.

20 4. Polyamid-Formmasse nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aromatischen Dicarbonsäuren Terephthalsäure und Isophthalsäure im Verhältnis 70/30 umfassen.

25 5. Polyamid-Formmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie maximal 40 Gew.% ultrafeine Kreide (CaCO_3) umfasst.

30 6. Polyamid-Formmasse nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ultrafeine Kreide eine mittlere Partikelgrösse von maximal 90 nm aufweist.

7. Polyamid-Formmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie aliphatische Polyamide und Phyllosilikate umfasst.

8. Polyamid-Formmasse nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aliphatischen Polyamide ausgewählt sind aus einer Gruppe, welche die Homopolyamide PA 6, PA 66, PA 46 sowie PA 12 umfasst.
- 5 9. Polyamid-Formmasse nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phyllosilikate organisch modifiziert sind.
- 10 10. Polyamid-Formmasse nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie maximal 10 Gew.% an organisch modifizierten Phyllosilikaten des Dreischichttyps (2:1) umfasst.
- 15 11. Rohling aus einer spritzgegossenen Polyamid-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er eine durch eine hochglanzpolierte Werkzeugform erzeugte glatte Oberfläche mit hohem Glanz umfasst.
- 20 12. Rohling aus einer spritzgegossenen Polyamid-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** er eine durch eine hochglanzpolierte Werkzeugform erzeugte glatte Oberfläche mit hohem Glanz umfasst.
13. Reflektor für Fahrzeugfahrbeleuchtungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** er einen Rohling nach Anspruch 11 umfasst und direkt metallisiert ist.
- 25 14. Reflektor für Signal- oder Strassenleuchten bzw. Subreflektor für Fahrzeugfahrbeleuchtungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** er einen Rohling nach Anspruch 12 umfasst und direkt metallisiert ist.
- 30 15. Reflektor nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallschicht durch PVD-Methoden aufgebracht ist und die Irisiertemperatur bei einem Wert liegt, der höher als 220 °C ist.

16. Verfahren zum Herstellen einer Polyamid-Formmasse mit einem teilkristallinen Polyamid und einem mineralischen Füllstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mineralische Füllstoff mit einer mittleren Partikelgrösse von maximal 100 nm mittels einem Doppelschneckenextruder dem Polyamid zugesetzt wird.

17. Verfahren zum Herstellen einer Polyamid-Formmasse mit einem teilkristallinen Polyamid und einem mineralischen Füllstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mineralische Füllstoff mit einer mittleren Partikelgrösse von maximal 100 nm in Form von Phyllosilikaten den aliphatischen Polyamiden durch Zugabe zum Reaktionsansatz der Monomeren zugemischt wird.

18. Verwendung einer Polyamid-Formmasse gemäss einem der Ansprüche 2 bis 6 zum Spritzgiessen von Reflektoren für Fahrzeugfahrbeleuchtungen.

19. Verwendung einer Polyamid-Formmasse gemäss einem der Ansprüche 7 bis 10 zum Spritzgiessen von Reflektoren für Signal- oder Strassenleuchten bzw. Subreflektoren für Fahrzeugfahrbeleuchtungen.

20. 20. Verwendung einer Polyamid-Formmasse gemäss Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Spritzgiessen die Gasinnendrucktechnik eingesetzt wird.

Zusammenfassung

Betrifft eine Polyamid-Formmasse mit einem teilkristallinen Polyamid und einem mineralischen Füllstoff, der eine ultrafeine Körnung mit einer mittleren Partikelgrösse von maximal 100 nm aufweist. Die Verwendung dieser Polyamid-Formmasse erfolgt bevorzugt für die Produktion von Reflektoren bzw. Subreflektoren von Fahrzeugfahrbeleuchtungen mit nachfolgender, direkter Metallbeschichtung.

Fig. 1

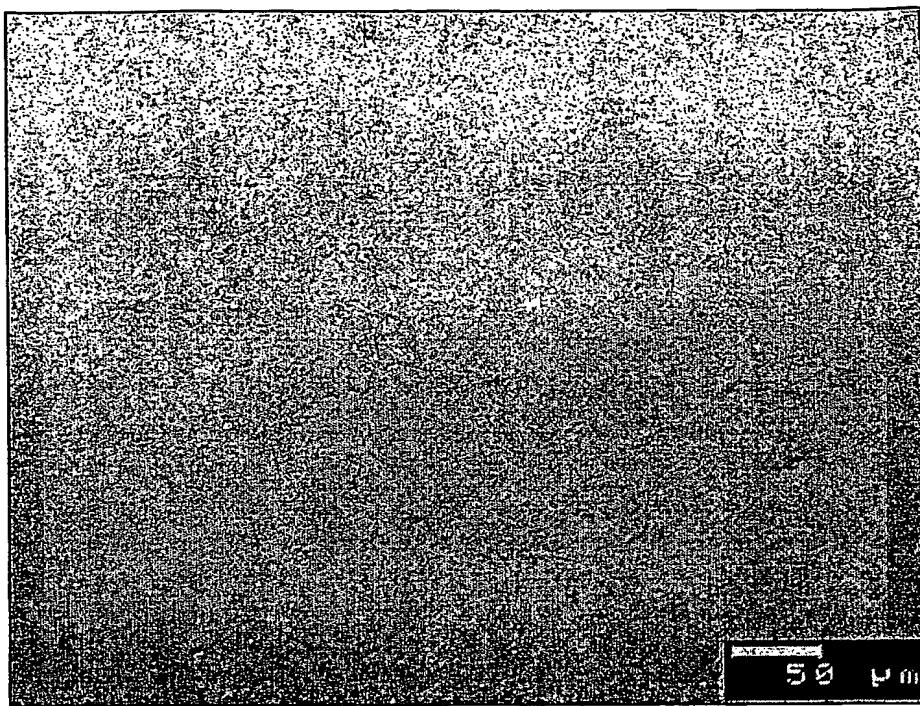


Fig. 2

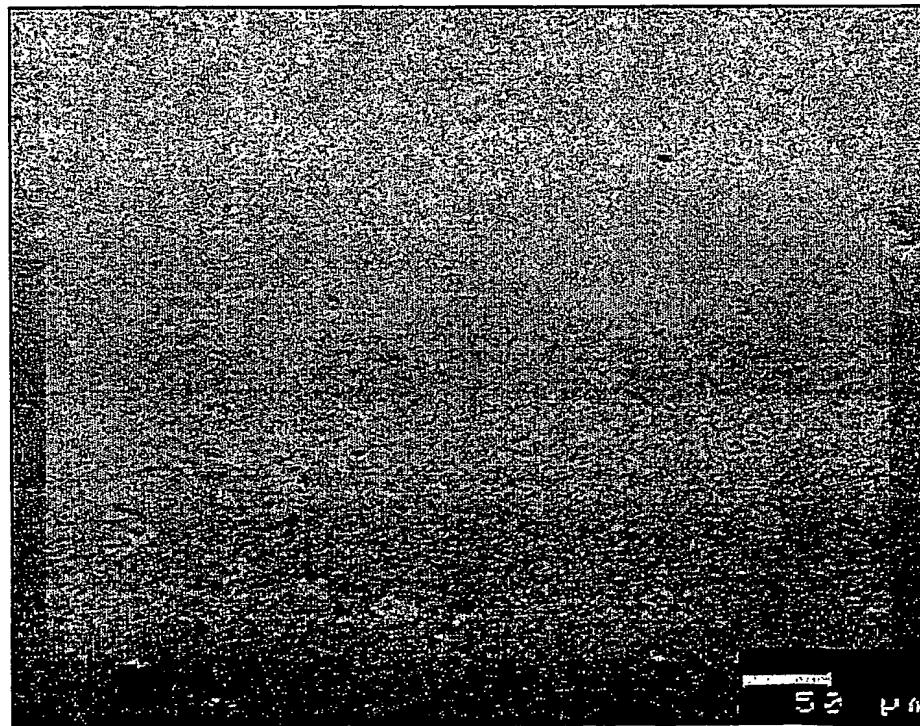


Fig. 3

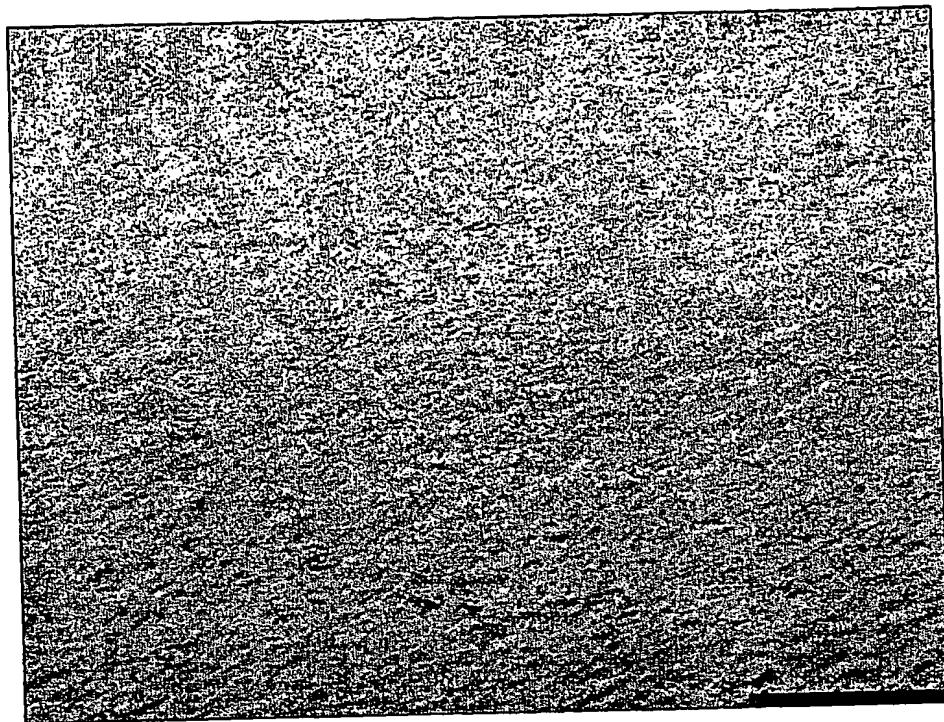
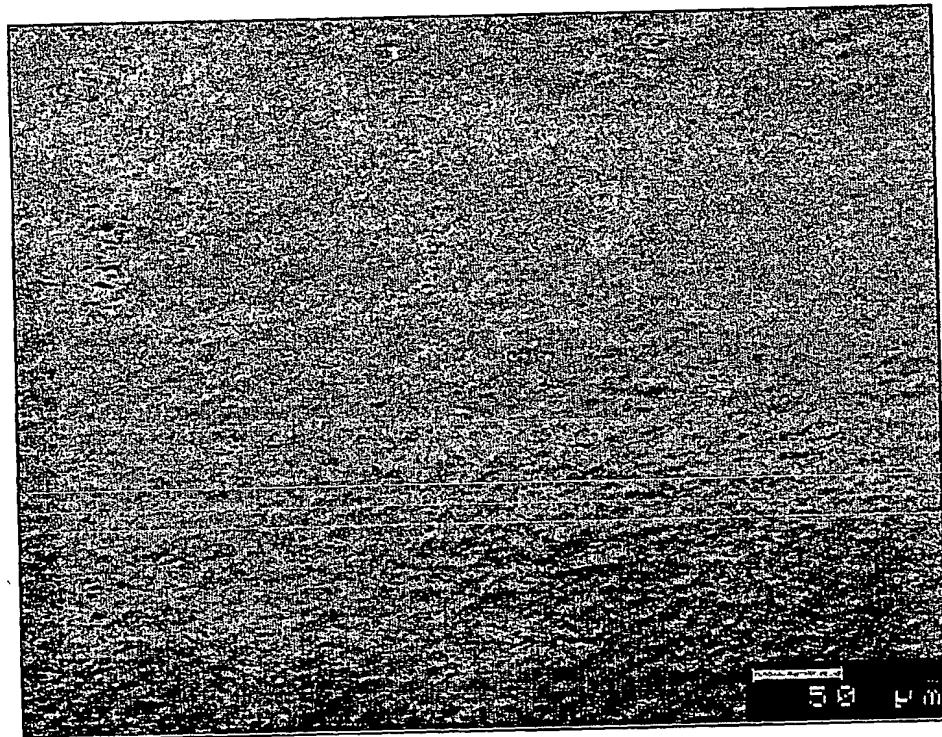


Fig. 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.